

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55362

(P2003-55362A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003. 2. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 D 305/14		C 0 7 D 305/14	4 C 0 4 8
C 0 8 F 20/28		C 0 8 F 20/28	4 H 0 3 9
C 0 8 G 65/22		C 0 8 G 65/22	4 J 0 0 5
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数31 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2001-237445 (P2001-237445)

(22) 出願日 平成13年8月6日 (2001. 8. 6)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 渡辺 岳男

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 孝志

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100118740

弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

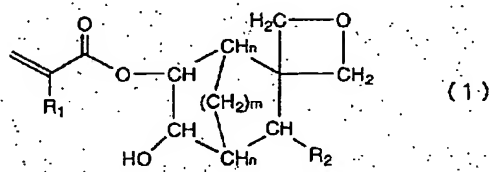
(54) 【発明の名称】 脂環式化合物

(57) 【要約】

【課題】塗料、接着剤、レジスト用樹脂組成物、封止用樹脂組成物、光導波路用樹脂組成物等の分野で利用される活性エネルギー線の照射および／または加熱で高い活性（速重合性、速硬化性）を示すカチオン重合性組成物を提供すること。

【解決手段】下記式で例示される（メタ）アクリル基とオキセタニル基を同一分子内に有する脂環式化合物、そのラジカル重合体およびこれらを含む組成物。

【化1】

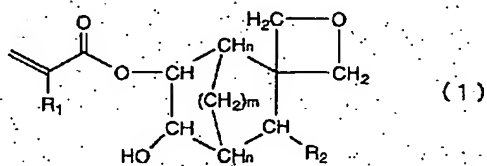


【特許請求の範囲】

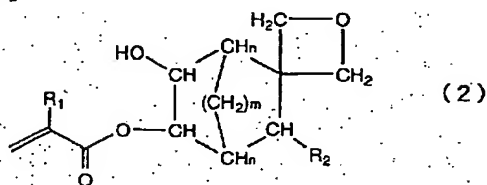
【請求項1】 (メタ) アクリル基とオキセタニル基を同一分子内に有する脂環式化合物。

【請求項2】 一般式(1)または(2)で表される脂環式化合物。

【化1】



【化2】

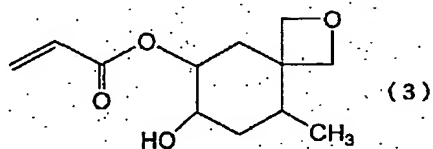


(式中R₁およびR₂は水素原子またはメチル基であり、mは0~2の整数で、nはmが0の場合は2、それ以外は1である。なお、mが0の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【請求項3】 請求項2に記載の一般式(1)で表される脂環式化合物と一般式(2)で表される脂環式化合物の混合物。

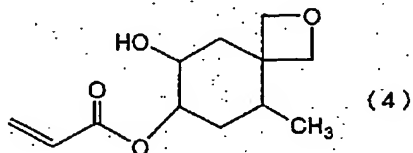
【請求項4】 下記化学式(3)で表される脂環式化合物。

【化3】



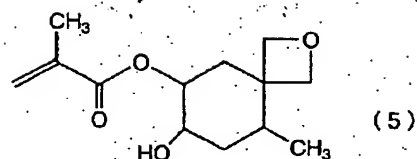
【請求項5】 下記化学式(4)で表される脂環式化合物。

【化4】



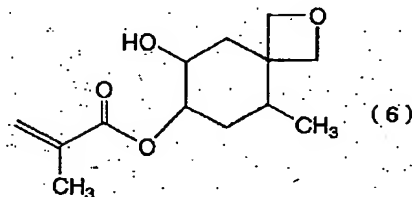
【請求項6】 下記化学式(5)で表される脂環式化合物。

【化5】



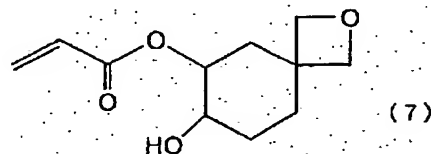
【請求項7】 下記化学式(6)で表される脂環式化合物。

【化6】



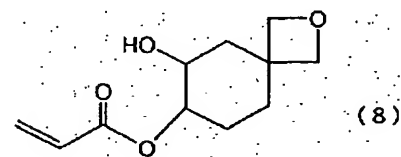
【請求項8】 下記化学式(7)で表される脂環式化合物。

【化7】



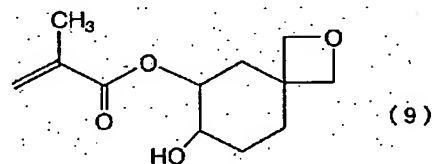
【請求項9】 下記化学式(8)で表される脂環式化合物。

【化8】



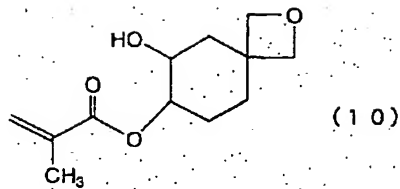
【請求項10】 下記化学式(9)で表される脂環式化合物。

【化9】



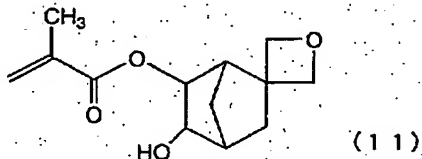
【請求項11】 下記化学式(10)で表される脂環式化合物。

【化10】



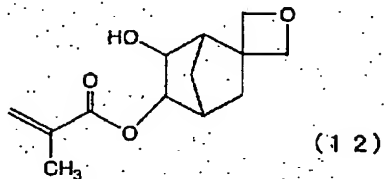
【請求項12】下記化学式(11)で表される脂環式化合物。

【化11】



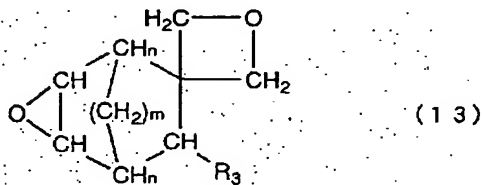
【請求項13】下記化学式(12)で表される脂環式化合物。

【化12】



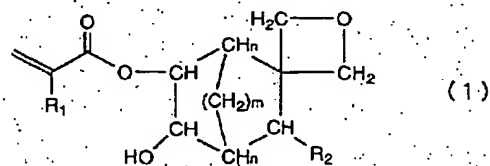
【請求項14】一般式(13)で表される同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させて得られる一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式化合物。

【化13】

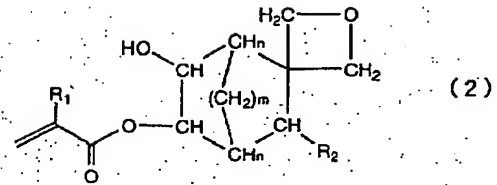


(式中R₃は水素原子またはメチル基であり、mは0～2の整数で、nはmが0の場合は2、それ以外は1である。なお、mが0の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【化14】



【化15】

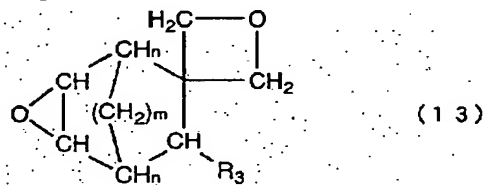


(式中R₁およびR₂は水素原子またはメチル基であり、mは0～2の整数で、nはmが0の場合は2、それ以外は1である。なお、mが0の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【請求項15】一般式(13)で表される同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する化合物が7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチルスピロ[3.5]ノナンまたは6, 7-エポキシ-2-オキサスピロ[3.5]ノナンであることを特徴とする請求項14に記載の脂環式化合物。

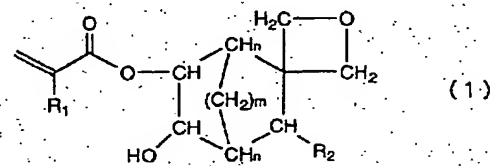
【請求項16】一般式(13)で表される同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることを特徴とする一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式化合物の製造方法。

【化16】

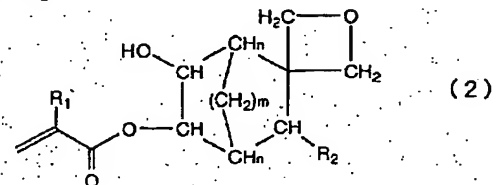


(式中R₃は水素原子またはメチル基であり、mは0～2の整数で、nはmが0の場合は2、それ以外は1である。なお、mが0の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【化17】



【化18】



(式中R₁およびR₂は水素原子またはメチル基であり、mは0～2の整数で、nはmが0の場合は2、それ以外は1である。なお、mが0の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【請求項17】第3級アミンまたは第4級アンモニウム塩を触媒として用いることを特徴とする請求項16に記載の脂環式化合物の製造方法。

【請求項18】請求項1～13のいずれかに記載の脂環式化合物(a)の少なくとも1種、ラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(b)、カチオン重合可能な化合物(c)、活性エネルギー線の照射および/または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物(d)および活性エネルギー線の照射および/または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項19】請求項1～13のいずれかに記載の脂環式化合物(a)の少なくとも1種をラジカル重合して得られる側鎖にオキセタニル基を有する重合体。

【請求項20】請求項1～13のいずれかに記載の脂環式化合物(a)の少なくとも1種と分子内に1個のラジカル重合可能な官能基を有する他の単量体(f)とをラジカル重合して得られる側鎖にオキセタニル基を有する重合体。

【請求項21】単量体(f)の少なくとも1種が一個以上のエポキシ基を有する化合物である請求項20に記載の側鎖にオキセタニル基を有する重合体。

【請求項22】単量体(f)の少なくとも1種が一個以上のカルボキシル基を有する化合物である、請求項20に記載の側鎖にオキセタニル基を有する重合体。

【請求項23】請求項19～22のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種および活性エネルギー線の照射および/または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項24】請求項19～22のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種、カチオン重合可能な化合物(c)および活性エネルギー線の照射および/または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項25】請求項19～22のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種、ラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(b)、カチオン重合可能な化合物(c)、活性エネルギー線の照射および/または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物(d)、および活性エネルギー線の照射および/または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項26】請求項1～15のいずれかに記載の脂環式化合物(a)の少なくとも1種、請求項19～22のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種、ラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(b)、カチオン重合可能な化合物(c)、活性エネルギー線の照射および/または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物(d)、および活性エネルギー線の照射および/また

は加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項27】活性エネルギー線の照射および/または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)がスルフォニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩およびジアゾニウム塩の中から選ばれた1種以上であることを特徴とする請求項18、23～26のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項28】請求項23～27のいずれかに記載の硬化性組成物を加熱することを特徴とする硬化物の製造方法。

【請求項29】請求項23～27のいずれかに記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射することを特徴とする硬化物の製造方法。

【請求項30】請求項23～27のいずれかに記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射し、加熱することを特徴とする硬化物の製造方法。

【請求項31】請求項23～27のいずれかに記載の硬化性組成物より得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は同一分子内に(メタ)アクリル基とオキセタニル基を有し、ラジカル重合性とカチオン重合性を併有する脂環式化合物に関する。さらに(メタ)アクリル基のみを単独もしくは、他の(メタ)アクリル基を有する化合物と反応させることにより側鎖にオキセタニル基を有する樹脂が得られる。

【0002】この化合物及び樹脂は少ない活性エネルギー線照射量や低温、短時間で硬化する特徴を有し、塗料、接着剤、レジスト用樹脂組成物、封止用樹脂組成物、光導波路用樹脂組成物等に利用される。

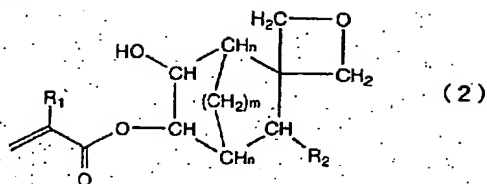
【0003】

【従来の技術】カチオン重合性組成物は、紫外線等の活性エネルギー線の照射や加熱により分解し酸を発生する光カチオン重合開始剤(光酸発生剤)と、発生した酸により重合反応や架橋反応を起こす化合物から構成される。その開発は、3員環環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキシ樹脂に集中しており、光硬化型エポキシ樹脂は、接着性、耐熱性および耐薬品性等の諸特性に優れることが知られている。しかしながら、従来の光硬化型エポキシ樹脂には光硬化速度が非常に遅いという問題があり、エポキシ樹脂の特性を生かしながら、硬化速度を向上させることが熱望されてきた。

【0004】一方、重合性基として4員環環状エーテルであるオキセタン環を一分子中に複数個有する多官能オキセタンモノマーは対応する多官能エポキシドと同様、或いはそれ以上の光硬化性を有することが報告されている(ジャーナル オブ マクロモレキュラーサイエンス、A29巻、10号、915項、1992年;同A30巻、2&3号、173項;同A30巻、2&3号、1

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 || \\
 \text{CH}_2 = \text{C} - \text{R}_1 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH} - \text{CH}(\text{H}_2\text{C}-\text{O})_n - \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{HO} - \text{CH} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH} - \text{R}_2
 \end{array} \quad (1)$$

【化23】



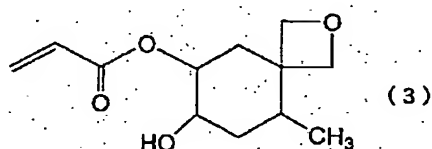
(式中R₁およびR₂は水素原子またはメチル基であり、mは0～2の整数で、nはmが0の場合は2、それ以外は1である。なお、mが0の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【3】【2】に記載の一般式(1)で表される脂環式化合物と一般式(2)で表される脂環式化合物の混合物。

【0016】【4】下記化学式(3)で表される脂環式化合物。

【0017】

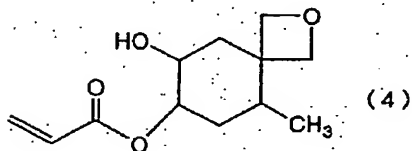
【化24】



【5】下記化学式(4)で表される脂環式化合物。

【0018】

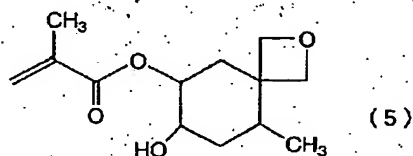
【化25】



【6】下記化学式(5)で表される脂環式化合物。

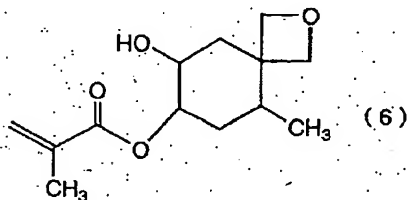
【0019】

【化26】



【7】下記化学式(6)で表される脂環式化合物。

【化27】

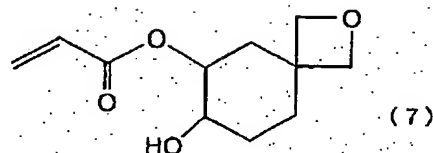


【0020】【8】下記化学式(7)で表される脂環式

化合物。

【0021】

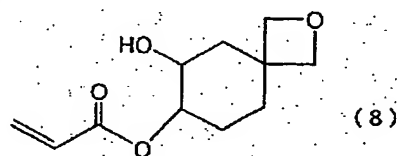
【化28】



【9】下記化学式(8)で表される脂環式化合物。

【0022】

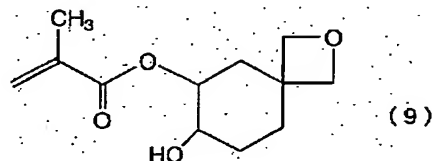
【化29】



【10】下記化学式(9)で表される脂環式化合物。

【0023】

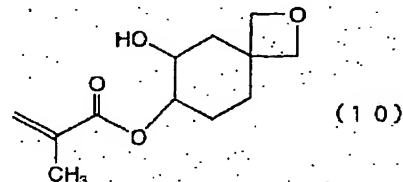
【化30】



【11】下記化学式(10)で表される脂環式化合物。

【0024】

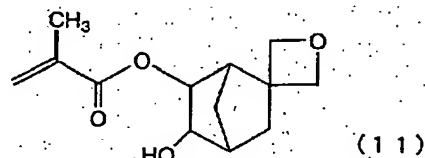
【化31】



【0025】【12】下記化学式(11)で表される脂環式化合物。

【0026】

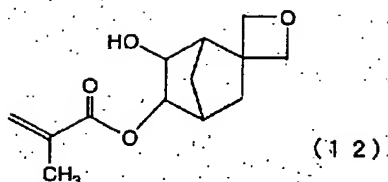
【化32】



【13】下記化学式(12)で表される脂環式化合物。

【0027】

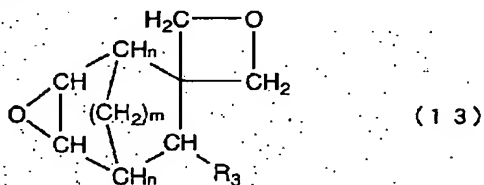
【化33】



【0028】 [14] 一般式 (13) で表される同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させて得られる一般式 (1) または一般式 (2) で表される脂環式化合物。

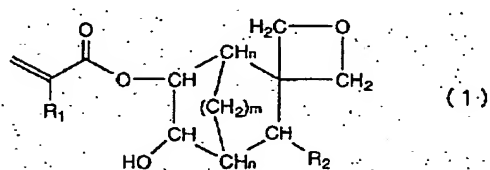
【0029】

【化34】

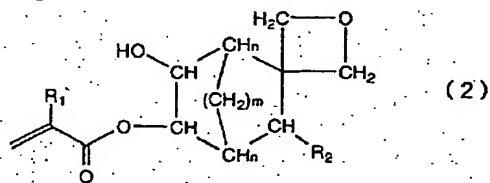


(式中 R_3 は水素原子またはメチル基であり、 m は 0 ~ 2 の整数で、 n は m が 0 の場合は 2、それ以外は 1 である。なお、 m が 0 の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【化35】



【化36】



(式中 R_1 および R_2 は水素原子またはメチル基であり、 m は 0 ~ 2 の整数で、 n は m が 0 の場合は 2、それ以外は 1 である。なお、 m が 0 の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

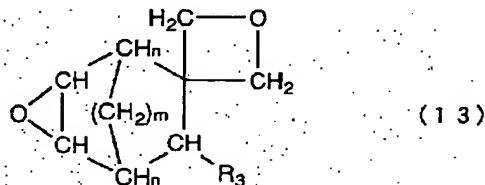
【15】 一般式 (13) で表される同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する化合物が 7, 8-エポキシ-2-オキサー-5-メチルスピロ [3. 5] ノナンまたは 6, 7-エポキシ-2-オキサスピロ [3. 5] ノナンであることを特徴とする [14] に記載の脂環式化合物。

【0030】 [16] 一般式 (13) で表される同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることを特

徴とする一般式 (1) または一般式 (2) で表される脂環式化合物の製造方法。

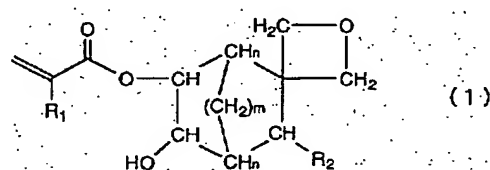
【0031】

【化37】

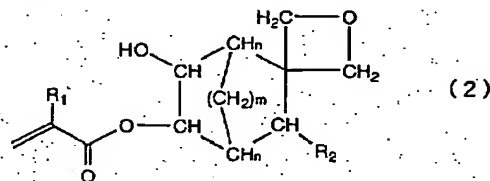


(式中 R_3 は水素原子またはメチル基であり、 m は 0 ~ 2 の整数で、 n は m が 0 の場合は 2、それ以外は 1 である。なお、 m が 0 の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【化38】



【化39】



(式中 R_1 および R_2 は水素原子またはメチル基であり、 m は 0 ~ 2 の整数で、 n は m が 0 の場合は 2、それ以外は 1 である。なお、 m が 0 の場合は橋かけが存在しないことを意味する。)

【17】 第3級アミンまたは第4級アンモニウム塩を触媒として用いることを特徴とする [16] に記載の脂環式化合物の製造方法。

【0032】 [18] [1] ~ [13] のいずれかに記載の脂環式化合物 (a) の少なくとも 1 種、ラジカル重合性不飽和結合を有する化合物 (b)、カチオン重合可能な化合物 (c)、活性エネルギー線の照射および/または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物 (d) および活性エネルギー線の照射および/または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物 (e) を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【19】 [1] ~ [13] のいずれかに記載の脂環式化合物 (a) の少なくとも 1 種をラジカル重合して得られる側鎖にオキセタニル基を有する重合体。

【20】 [1] ~ [13] のいずれかに記載の脂環式化合物 (a) の少なくとも 1 種と分子内に 1 個のラジカル重合可能な官能基を有する他の単量体 (f) とをラジカル重合して得られる側鎖にオキセタニル基を有する重合

体。

【21】単量体(f)の少なくとも1種が一個以上のエポキシ基を有する化合物である【20】に記載の側鎖にオキセタニル基を有する重合体。

【22】単量体(f)の少なくとも1種が一個以上のカルボキシル基を有する化合物である、【20】に記載の側鎖にオキセタニル基を有する重合体。

【0033】【23】【19】～【22】のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種および活性エネルギー線の照射および／または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【24】【19】～【22】のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種、カチオン重合可能な化合物(c)および活性エネルギー線の照射および／または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【0034】【25】【19】～【22】のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種、ラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(b)、カチオン重合可能な化合物(c)、活性エネルギー線の照射および／または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物(d)、および活性エネルギー線の照射および／または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【26】【1】～【15】いずれかに記載の脂環式化合物(a)の少なくとも1種、【19】～【22】のいずれかに記載の重合体(a')の少なくとも1種、ラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(b)、カチオン重合可能な化合物(c)、活性エネルギー線の照射および／または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物(d)、および活性エネルギー線の照射および／または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)を含むことを特徴とする硬化性組成物。

【27】活性エネルギー線の照射および／または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)がスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩およびジアゾニウム塩の中から選ばれた1種以上であることを特徴とする【18】、【23】～【26】のいずれかに記載の硬化性組成物。

【0035】【28】【23】～【27】のいずれかに記載の硬化性組成物を加熱することを特徴とする硬化物の製造方法。

【29】【23】～【27】いずれかに記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射することを特徴とする硬化物の製造方法。

【30】【23】～【27】のいずれかに記載の硬化性組成物に活性エネルギー線を照射し、加熱することを特徴とする硬化物の製造方法。

【31】【23】～【27】のいずれかに記載の硬化性

組成物より得られる硬化物。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0037】本発明において用いる同一分子内に(メタ)アクリル基とオキセタニル基を同一分子内に有する脂環式化合物(a)の代表例である一般式(1)または一般式(2)で表される脂環式化合物は、(メタ)アクリル酸と、オキセタニル基とエポキシ基を同一分子内に有する脂環式化合物とを反応させ、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基がエポキシ基に開環付加することによって得ることができる。本発明において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸又はメタアクリル酸を意味するものとする。

【0038】オキセタニル基とエポキシ基を同一分子内に有する脂環式化合物としては、以下のようなものが挙げられる。すなわち、7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチルスピロ[3. 5]ノナン、6, 7-エポキシ-2-オキサスピロ[3. 5]ノナン、スピロ

[5, 6-エポキシノルボルナン-2, 3'-オキセタン]、スピロ[5, 6-エポキシ-3-メチルノルボルナン-2, 3'-オキセタン]等である。

【0039】これらの同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する脂環式化合物は既知の方法で容易に合成が可能であり、例えば米国特許3388105号等に合成方法が記載されている。

【0040】また、(メタ)アクリル酸のカルボキシル基をエポキシ基に開環付加させて脂環式化合物(a)を合成する方法としては、無溶剤で、もしくはトルエン等の溶剤中において(メタ)アクリル酸と、オキセタニル基とエポキシ基を同一分子内に有する脂環式化合物を触媒存在下、あるいは非存在下で反応させることにより得ることができる。

【0041】触媒としては、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムイオダイド、トリエチルベンジルアンモニウムブロマイド、テトラエチルホスホニウムブロマイド、テトラブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイドなどのオニウム塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1, 8-ジアザビシクロ

[5. 4. 0]ウンデセン-7(DBU)、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5エン(DBN)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)などのアミン類を用いることができる。

【0042】触媒の使用量はエポキシ基の開環付加反応を十分に進行させるという点から、(メタ)アクリル酸に対して0. 001モル%以上、好ましくは0. 01モル%以上であることが望ましく、また製造コストの低減、収率の向上、廃棄物量の低減及びエポキシ化合物の

重合抑制という点から（メタ）アクリル酸に対して10モル%以下、好ましくは3モル%であることが望ましい。

【0043】反応温度は特に限定なく、通常、室温～150℃程度、好ましくは80～120℃程度であることが望ましい。またかかる反応の反応時間は特に限定されるものではなく、通常1時間～10時間程度で終了する。

【0044】また製造中及び製造後に（メタ）アクリル基が不意に重合してしまうのを防止するために反応液及び得られた脂環式化合物（a）中に重合防止剤を添加することが望ましい。

【0045】重合防止剤としては、例えば4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル等のN-オキシル化合物；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系化合物；塩化第一銅などの銅化合物；フェノチアジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのアミノ化合物；1, 4-ジヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ヒドロキシ-4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのヒドロキシルアミン化合物などが好ましく挙げられる。

【0046】これらは単独で用いることができるが2種以上を併用してもよく、さらにこれら以外の他の重合防止剤と併用することもできる。このような重合防止剤の併用によれば、互いの相乗効果によってより優れた重合抑制効果が発現される場合がある。

【0047】重合防止剤の量は充分な重合抑制効果が発現され、（メタ）アクリル基とオキセタニル基を同一分子内に有する脂環式化合物（a）を高収率で得るという点から、反応に用いる（メタ）アクリル酸に対して5ppm（質量）以上好ましくは50ppm（質量）以上であることが望ましいが、あまり多量に添加しても重合抑制効果に大差が認められない。上限としては（メタ）アクリル酸に対して5000ppm（質量）以下、好ましくは3000ppm（質量）以下であることが望ましい。

【0048】本発明の一般式（1）で表される脂環式化合物（a-1）または一般式（2）で表される脂環式化合物（a-2）のオキセタン環は脂環構造にスピロ的に直接結合しているため歪みが大きく、反応性に富む。その結果本化合物を含む硬化性組成物は少ない照射エネルギー量または低温、短時間でのカチオン重合が可能である。

【0049】本発明の脂環式化合物（a）は単独で、ま

たは他のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物

（b）、カチオン重合可能な化合物（c）とを併用して硬化性組成物とすることが可能である。この組成物はカチオン重合とラジカル重合を同時に行い強固な架橋体を得ることや、カチオン重合もしくはラジカル重合の両者を完結する前に、どちらかを選択的に行う事により硬化の挙動を制御することも可能である。

【0050】また、脂環式化合物（a）または脂環式化合物（a）のラジカル重合体は、分子内にオキセタニル基を有しているためそれらを含む組成物は硬化（カチオン重合）速度が速い事に加え、硬化物は吸水性が低いため結果として良好な耐水性を示す。さらに硬化収縮の程度が小さいために密着性、寸法安定性に優れる特徴を有する

【0051】ラジカル重合性不飽和結合を有する化合物（b）としては公知慣用のラジカル重合性モノマーが使用できる例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2, 3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート及びポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化合物エステル化物、また上記の水酸基含有（メタ）アクリレートにさらにε-カプロラク톤を開環重合した化合物などの水酸基含有モノマー；アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などのカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレートなどの（メチル）グリシジル基含有モノマー；スチレン、α-メチルスチレン、フェニル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、1-ビニル-2-ピロリドンなどの分子内に1つのラジカル重合性基を有する化合物や、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、多官能エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、多官能ウレタン（メタ）アクリレート樹脂等の分子内に2ヶ以上のラジカル重合性基を有する化合物を挙げることができる。

【0052】これらの化合物は、1種で、又は2種以上を組合せて使用することができる。化合物（b）の添加量は、本発明の（メタ）アクリル基とオキセタニル基を

同一分子内に有する脂環式化合物(a)100質量部に対して0~2000質量部、好ましくは10~1000質量部である。

【0053】本発明に用いられるカチオン重合可能な化合物(c)としては同一分子内にオキセタニル基とエポキシ基を有する化合物(c-1)、分子内に一個以上のエポキシ基を有し、オキセタニル基を有しない化合物(c-2)、分子内に一個以上のオキセタニル基を有し、エポキシ基を有しない化合物(c-3)、(c-1)から(c-3)いずれにも属さない化合物(c-4)が挙げられる。

【0054】(c-1)の化合物としては具体的には、3-エチル-3-[(オキシラニルメトキシ)メチル]オキセタン、7,8-エポキシ-2-オキサ-5-メチルスピロ[3.5]ノナン、6,7-エポキシ-2-オキサスピロ[3.5]ノナン、スピロ[5.6-エポキシノルボルナン-2,3'-オキセタン]、スピロ[5.6-エポキシ-3-メチルノルボルナン-2,3'-オキセタン]等があげられる。これらは単独または2種以上混合して使用することができる。

【0055】(c-2)としては公知慣用のエポキシ化合物が使用できる。エポキシ化合物を本発明の組成物に添加すると、得られた硬化物の耐熱性、耐薬品性がより向上する。このエポキシ化合物は1分子中に1個以上のエポキシ基を有するものであれば特に限定されない。

【0056】具体的には、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂(例えばフェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂)、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等を用いることができる。

【0057】また、脂肪族エポキシ化合物として、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサヌ-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサ

ン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)が挙げられる。

【0058】更にエポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類；脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエーテル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテル類；ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレゾールグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油；エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン等を挙げることができる。

【0059】これら分子内に1個以上のエポキシ基を有し、オキセタニル基を有しない化合物(c-2)は単独または2種以上混合して使用することができる。化合物(c-3)の具体例としては、トリメチレンオキサイド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロルメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(東亜合成社製；商品名EOXA)、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン(別名キシリレンジオキセタン；東亜合成社製；商品名XDO)、トリ[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチルフェニル]エーテル、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)オリゴジメチルシロキサンや、高分子量の多価オキセタン環を有する化合物、具体的にはオキセタンオリゴマー(東亜合成社製；商品名Oligo-OXT)、2-オキサスピロ[3.5]ノナン、7-メチル-2-オキサスピロ[3.5]ノナン、スピロ[アダマンタン-2,3'-オキセタン]、スピロ[ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3'-オキセタン]、スピロ[ビシクロ[2.2.2]オクタン-2,3'-オキセタン]、スピロ[7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,

3'-オキセタン]、2-オキサスピロ[3.5]ノナ-6-エン、5-メチル-2-オキサスピロ[3.5]ノナ-6-エン、スピロ[ビシクロ[2.2.1]ヘプター-5-エン-2, 3'-オキセタン]、スピロ[3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプター-5-エン-2, 3'-オキセタン]、5-メチル-2-オキサスピロ[3.5]ノナン、スピロ[3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2, 3'-オキセタン]等が挙げられる。これら化合物(c-3)は、単独で、または2種以上の混合物として使用できる。

【0060】(c-4)の具体例としては、テトラヒドロフラン、2, 3-ジメチルテトラヒドロフラン等のオキソラン化合物；トリオキサン、1, 3-ジオキソラン、1, 3, 6-トリオキサンシクロオクタン等の環状アセタール化合物； β -プロピオラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ラクトン化合物；エチレンスルフィド、1, 2-プロピレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチラン化合物；3, 3-ジメチルチエタン等のチエタン化合物；エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のビニルエーテル化合物；エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエン等のエチレン性不飽和化合物；環状エーテル化合物；環状チオエーテル化合物；ビニル化合物等を挙げることができる。

【0061】これらの化合物(c-4)は1種を単独で添加することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせることもできる。

【0062】化合物(c)の配合量(2種以上を併用する場合はそれらの合計量)は本発明の同一分子内に(メタ)アクリル基とオキセタン基を有する脂環式化合物(a)100質量部に対して0~2000質量部、好ましくは10~1000質量部である。添加量が2000質量部を超えると、脂環式化合物(a)の速重合性、速硬化性の効果が現れにくく、光硬化に際しては多量の照射エネルギーを、熱硬化に際しては長時間で高温の処理を必要としたりするため好ましくない。

【0063】本発明で用いる活性エネルギー線の照射および/または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物(d)を説明する。活性エネルギー線の照射によりラジカル重合を開始させる化合物としては、「光ラジカル開始剤」、「UVラジカル開始剤」と当業界で言われるもので、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する公知慣用のものが使用できる。ここで「活性エネルギー線」とは、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線等の放射線を意味する。

【0064】具体的な例としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソ

ブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン(チバスペシャリティーケミカルズ社製；イルガキュア907)、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロロベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、p-ジメチルアミン安息香酸エステル、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド(BASF社製；ルシリンTPO)、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド含有開始剤(チバスペシャリティーケミカルズ社製；イルガキュア1700, 149, 1800)、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド(チバスペシャリティーケミカルズ社製；イルガキュア819)等が挙げられる。これらは1種または2種以上の混合物として使用できる。

【0065】加熱によりラジカル重合を開始させる化合物の具体例は、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタン、2, 2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 α , α' -ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、アセチルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパ

ーオキシジカーボネート、ビス(4-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジアリルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tert-ブチルパーオキシマレイン酸、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシアリルカーボネート等の有機過酸化物、前記有機過酸化物と4-ジメチルアミノ安息香酸エチルや4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、N, N-ジメチルアニリン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(2-n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、N, N-ジメチル-p-ートルイジン等のアミン系還元剤との組み合わせ、前記有機過酸化物とナフテン酸コバルト、オクテン酸コバルト等の金属系還元剤との組み合わせ、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド(2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]、

2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)2水和物、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、2, 2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等の有機アゾ化合物等が挙げられる。

【0066】活性エネルギー線の照射または加熱によりラジカル重合を開始させる化合物(d)は、それぞれ使用に当たっては1種または2種以上の混合物として使用できる。

【0067】光照射によって組成物を硬化させる場合には活性エネルギー線の照射によりラジカル重合を開始させる化合物を、加熱により組成物を硬化させる場合には加熱によりラジカル重合を開始させる化合物を使用することが望ましい。

【0068】化合物(d)の使用量は、組成物中のラジカル重合性不飽和基を有する化合物(e)と、必要に応じて添加される後述のアルカリ可溶性樹脂(g)であって(メタ)アクリル基を含有する樹脂の合計の(メタ)アクリル基1当量(モル)に対し0.002~0.5モル、好ましくは0.005~0.3モルである。光ラジカル開始剤の添加量が0.002モルより少ないと感度不良となり、一方0.5モルを超えて添加しても感度の向上みられず、経済的にも好ましくない。

【0069】本発明でいう活性エネルギー線の照射および/または加熱によりカチオン重合を開始させる化合物(e)は、加熱や紫外線などの活性エネルギー線の照射によって変化し、酸などのカチオン重合を開始させる物質を生成する化合物とすることができる。従って、化合物(e)は一種のカチオン重合開始剤であり、当業界では「酸発生剤」とも呼ばれている。以降、本発明では化合物(e)を酸発生型カチオン重合開始剤と称する。酸発生型カチオン重合開始剤は、加熱または紫外線などの光照射によってカチオン重合可能な基の開環カチオン重合を促進し、形成される硬化物や塗膜の硬化を円滑に進行させるために配合されるものである。

【0070】また、本発明で言う酸発生型カチオン重合開始剤は加熱や紫外線などの活性エネルギー線の照射によって変化し、酸などのカチオン重合を開始させる物質を生成する化合物であり、カルボン酸のように最初から酸の形をとっている化合物は含まれない。

【0071】酸発生型カチオン重合開始剤としては公知のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩およびフェロセン類等が挙げられる。以下に具体的に例示するが、これらの化合物に限定されるものではない。

【0072】スルホニウム塩系の酸発生型カチオン重合

開始剤としては、ビス〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビスヘキサフルオロホスフェート、ビス〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビステトラフルオロボレート、ビス〔4-（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウム、テトラフルオロボレート、ジフェニル-4-（フェニルチオ）フェニルスルホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム、テトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス〔4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビスヘキサフルオロホスフェート、ビス〔4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモネート、ビス〔4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビステトラフルオロボレート、ビス〔4-（ジ（4-（2-ヒドロキシエトキシ））フェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、などが挙げられる。

【0073】ヨードニウム塩系の酸発生型カチオン重合開始剤としては、ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウム、テトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム、ヘキサフルオロホスフェート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム、テトラフルオロボレート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウム、ヘキサフルオロホスフェート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウム、テトラフルオロボレート、4-メチルフェニル-4-（1-メチルエチル）フェニルヨードニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、などが挙げられる。

【0074】ホスホニウム塩系の酸発生型カチオン重合開始剤としては、エチルトリフェニルホスホニウム、テトラフルオロボレート、エチルトリフェニルホスホニウム、ヘキサフルオロホスフェート、エチルトリフェニルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、テトラブチルホスホニウム、テトラフルオロボレート、テトラブチルホスホニウム、ヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモネートなどが挙げられる。

【0075】ジアゾニウム塩系の酸発生型カチオン重合開始剤としては、フェニルジアゾニウム、ヘキサフルオロホスフェート、フェニルジアゾニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、フェニルジアゾニウム、テトラフルオロボレート、フェニルジアゾニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、などが挙げられる。アンモニウム塩系の酸発生型カチオン重合開始剤としては、1-ベンジル-2-シアノピリジニウム、ヘキサフルオロホスフェート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウム、テトラフルオロボレート、1-ベンジル-2-シアノピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウム、ヘキサフルオロホスフェート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウム、ヘキサフルオロアンチモネート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウム、テトラフルオロボレート、1-（ナフチルメチル）-2-シアノピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、などが挙げられる。

【0076】フェロセン系の酸発生型カチオン重合開始剤としては、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）〔（1-メチルエチル）ベンゼン〕-Fe（II）ヘキサフルオロホスフェート、（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）〔（1-メチルエチル）ベンゼン〕-Fe（II）ヘキサフルオロアンチモネート、2，4-シクロペンタジエン-1-イル）〔（1-メチルエチル）ベンゼン〕-Fe（II）テトラフルオロボレート、2，4-シクロペンタジエン-1-イル）〔（1-メチルエチル）ベンゼン〕-Fe（II）テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、などが挙げられる。

【0077】これらの酸発生型カチオン重合開始剤ではスルホニウム塩とヨードニウム塩系の開始剤が硬化速度、安定性、経済性の面から好ましい。市販品としては、旭電化工業社製SP-150、SP-170、CP-66、CP-77；ユニオンカーバイド社製CYRACURE-UVI-6990、UVI-6974；日本曹達社製CI-2855、CI-2639；三新化学工業社製サンエイドSI-60；「イルガキュア261」（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製（2，4-シクロペンタジエン-1-イル）〔（1-メチルエチル）

ベンゼン] -F e (II) ヘキサフルオロホスフェート)、 「ロードシル (RHODORSIL) 2074」 ; (ローヌ・プーラン社製 4-メチルフェニル-4-(1-メチルエチル) フェニルヨードニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート) 等が挙げられる。

【0078】 これら酸発生型カチオン重合開始剤は、上述した材料の中から選択し、単独で使用することもでき、2種類以上を組み合わせて使用することもできる。酸発生型カチオン重合開始剤の使用量の好適な範囲は、特に制限がないが、カチオン重合可能な化合物の合計量100質量部に対して0.05~25質量部、好ましくは1~20質量部である。添加量が0.05質量部より少ないと感度不良となり硬化するために著しく大きな光照射エネルギーや長時間の高温処理が必要である。また、25質量部を超えて添加しても感度の向上はせず、経済的にも好ましくない。逆に硬化物中に未硬化成分として残存する量が多くなり硬化物性が低下する恐れがある。

【0079】 また活性エネルギー線で硬化させる際は、重合速度を向上させるために、増感剤を使用することもできる。そのような目的で使用する増感剤としては、ピレン、ペリレン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、フェノチアジンなどが挙げられる。増感剤を併用する場合の使用量は、活性エネルギー線の照射によりラジカル重合を開始させる化合物と光酸発生型カチオン重合開始剤の総和100質量部に対して、0.1~100質量部の範囲が好ましい。

【0080】 本発明の(メタ)アクリル基とオキセタニル基を同一分子内に有する脂環式化合物(a)はその(メタ)アクリル基の二重結合をラジカル重合させた重合体(a')とし、この重合体を硬化性組成物の一成分として使用することができる。この重合体(a')は脂環式化合物(a)単独、あるいは他の単量体(f)と共重合して得らる。共重合させる単量体(f)は、特に制限なく使用することができ、先述のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(b)のうち、分子内に1ヶのラジカル重合性不飽和結合を有する化合物を使用することができる。

【0081】 重合手法は、一般的なビニルモノマーの重合法を用いることができる。汎用性やコスト等を考慮して、有機溶剤中における溶液型ラジカル重合法が適している。即ち、キシレン、トルエン等の芳香族溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、3-メトキシブチルアセテート等のエステル系溶剤；n-ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤等の溶剤中でアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル重合開始剤の存在下、6

0~150℃程度の範囲内で共重合反応を行なうことによって、容易に目的の重合体を得ることができる。また使用用途によって溶剤が不要な場合は蒸留による除去や、重合体が溶解しない溶剤に重合体溶液を注いでポリマー結晶を得る再沈殿法などを行えばよい。

【0082】 本発明の硬化性組成物はこれまでに記述してきた脂環式化合物(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、脂環式化合物(a)の単独重合体、脂環式化合物(a)と単量体(f)の共重合体などから構成されているが、構成物質はこれらのみに限定されるものではない。

【0083】 本発明の硬化性組成物は、粘度調整剤として溶剤を添加することもできる。具体的には、エチルメチルケトン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ、エチレングリコールモノアルキルエーテルまたはそのアセテート類；ジエチレングリコールモノまたはジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノアルキルエーテルまたはそのアセテート類；ジプロピレングリコールモノまたはジアルキルエーテル類等の公知の有機溶剤類を単独でまたは2種以上を組合せて用いることができる。これら溶剤の添加量は、本発明の総組成物全量100質量部(溶剤は除く)に対して0~200質量部であり、使用方法に応じて適宜選択できる。

【0084】 本発明の硬化性組成物は、耐熱性、密着性、硬度などの特性を向上する目的で無機充填剤を配合してもよい。具体的には、熔融シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ、ジルコン、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリウム、ジルコニア、タルク、クレイ、水酸化アルミニウム、等の粉体、またはこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化ケイ素、アルミナ等の単結晶繊維、ガラス繊維等を1種類以上配合して用いることができる。その使用量は、総組成物全量100質量部(溶剤、無機充填剤は除く)に対して0~2000質量部が好ましい。また、無機充填剤は予め充分混合しておくことが好ましい。

【0085】 さらに必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニングリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等の公知慣用の着色剤；シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤；レベリング剤；イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の密着性付与剤、三酸化アンチモン、リン酸エステル、赤リン及びメラミン樹脂をはじめとする含窒素化合物等の難燃剤、シリコーンオイルやシリコーンゴム粉末等の応力緩和剤、ハイドロタルサイト、アンチモン-ビスマス等のイオントラップ剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

【0086】本発明の硬化性組成物はこれまでに記述してきた脂環式化合物(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、脂環式化合物(a)の単独重合体、脂環式化合物(a)と単量体(f)の共重合体などの構成物質をハイスピードミキサー、ニーダー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等の公知慣用の混合装置やヘラを用い攪拌で混合することで得ることができる。混合装置は各構成物質を均一に混合することのできる装置であれば特に限定はないが、組成物の粘度などを考慮して選定する必要がある。

【0087】本発明における硬化性組成物は活性エネルギー線の照射および/または加熱によって重合(硬化)させることができる。ここでいう活性エネルギー線とは、紫外線、X線、電子線、γ線等を示す。紫外線を照射する場合の光源としてはメタルハライドランプ、水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステンハロゲン複写ランプ、および太陽光等を挙げられる。

【0088】

【実施例】以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。実施例および比較例の中の「部」は特に断りの無い限り質量部である。

【0089】【測定装置】

1. $^1\text{H-NMR}$

日本電子社製核磁気共鳴測定装置 JEOL 270MHz

2. 赤外吸収スペクトル

日本分光社製 フーリエ変換赤外分光光度計 VALOR-I I

【0090】【試薬類】なお実施例および比較例で使用了材料のうち、主要な市販品は次のとおりである。市販品は下記を含め、精製することなく、そのまま使用した。

【0091】M-309: 東亜合成社製、トリメチロールプロパントリアクリレート

エピコート828: 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂

XDO: 東亜合成社製 1, 4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン

UVI-6990: ユニオンカーバイド社製、光カチオン重合開始剤

サンエイドSI-60L: 三新化学工業社製、熱カチオン重合開始剤

ダロキュア1173: チバスペシャリティーケミカルズ社製、光ラジカル重合開始剤

V-59: 和光純薬工業社製、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル

アクリル酸: 和光純薬工業社製 特級試薬

メタクリル酸: 和光純薬工業社製 特級試薬

【0092】市販されていない化合物は発明者が化学合成したものを使用した。即ち、本発明の脂環式化合物(a)の例として7, 8-エポキシ-2-オキサー-5-メチルスピロ[3. 5]ノナンとメタクリル酸との反応付加物(化合物(A))については以下の方法により合成した。

【0093】(実施例1)

7, 8-エポキシ-2-オキサー-5-メチルスピロ[3. 5]ノナンとメタクリル酸との反応付加物(化合物A)の合成

【0094】<7, 8-エポキシ-2-オキサー-5-メチルスピロ[3. 5]ノナンの合成>

【0095】1) 6-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノールの合成

3つ口フラスコにブタジエンとクロトンアルデヒドとのDiels-Alder反応生成物である2-メチル-4-シクロヘキセン-1-カルボアルデヒド327g、メタノール600ml及び37%のホルマリン水729gを投入し、この溶液を攪拌しながら60℃に昇温させた。続いてKOH252gを蒸留水600mlに溶解した溶液を2時間かけて滴下した。7時間攪拌し続けた後、反応溶液を減圧濃縮し、二層の残渣を得た。約150mlに濃縮された油層を300mlの蒸留水で洗浄した。油層を減圧濃縮した後、3, 5-ジ(t-ブチル)-4-ヒドロキシトルエン(BHT)を50mg添加し、減圧蒸留を行い、無色結晶である6-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール311g(収率82%)を得た。

【0096】2) 6-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール環状炭酸エステル

3つ口フラスコに6-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール310g(1.99mol)、ジメチルカーボネート(DMC)894g及び炭酸カリウム0.93gを仕込み、90℃に昇温し4時間還流させた。反応溶液を室温に戻し、炭酸カリウムを濾別した。BHTを120mg添加した後、残存するDMC及びメタノールを2kPa(15mmHg)の減圧下で除去し、続いて減圧蒸留を行い常温無色結晶である6-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール環状炭酸エステルを326g(収率89.4%)を得た。

【0097】3) 2-オキサー-9-メチルスピロ[3. 5]ノナー6-エンの合成

3つ口フラスコに6-メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール環状炭酸エステル321.15g、BHT642mg(0.2質量%)、LiCl1.93gを仕込み、マントルヒーターを用いて275℃で加熱攪拌した。生成物を直ちに約8kPa(60mmHg)の減圧下、系外に抜き出し、留出しなくなるまで4時間加熱を続けた。生成物にBHT600mgを加え、減圧蒸留を行い無色透明液体である2-オキサー-9-メ

チルースピロ[3. 5]ノナ-6-エンを187g (収率71%) 得た。

【0098】4) 7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチルースピロ[3. 5]ノナンの合成

2-オキサ-9-メチルースピロ[3. 5]ノナ-6-エン50gを150mlのジクロロメタンに溶解させてから反応器に投入した。m-クロロ過安息香酸93. 7gを400mlのジクロロメタンに懸濁させたものを反応溶液が40℃を超えないように1時間かけて滴下した。析出したm-クロロ安息香酸を濾別し、冷ジクロロメタンでよく洗浄した。有機層に水酸化カルシウム15. 0gを投入し、30分攪拌後、析出した結晶を濾別し、冷ジクロロメタンで洗浄した。有機層を5%のNaHSO₄水、飽和食塩水で洗浄した後濃縮し、減圧蒸留により常温で無色固形状の7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチルースピロ[3. 5]ノナンを38. 1g (収率73. 7%) 得た。

【0099】<7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチルースピロ[3. 5]ノナンとメタクリル酸との反応付加物(化合物A)との反応>環流管を備えた100mlのナスフラスコにを用い、7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチル[3. 5]スピロノナン8. 0g、メタクリル酸5. 36gをトルエン40mlに溶解した。ハイドロキノンモノメチルエーテル(関東化学試薬)150mg、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(関東化学試薬)400mgをさらに加え、120℃で20時間反応した。室温まで冷却した反応溶液に50mlのトルエンを加え、有機層を0. 1N塩酸水溶液(100ml)、蒸留水(100ml)、5%炭酸水素ナトリウム水溶液(100ml)、蒸留水(100ml)、飽和食塩水(100ml)の順で洗浄した後、硫酸マグネシウムにより脱水乾燥した。トルエンを減圧留去し室温で液状の化合物(A)9. 1g (収率73%) を得た。

【0100】得られた化合物(A)の¹H-NMR(測定溶媒: CDCl₃)の測定結果はδ(ppm); 0. 88, 1. 04, 1. 30(d, 3H, 5位メチル基)、1. 3-1. 6(m, 1H)、1. 6-2. 1(m, 2H)、1. 96(s, 3H, メタクリルのメチル基)、2. 1-2. 7(m, 2H)、3. 5-3. 9(m, 1H)、4. 3-4. 7(m, 4H, オキセタン環)、4. 6-5. 1(m, 1H)、5. 60(s, 1H, メタクリル基)であった。また、IRスペクトルにおいては、981cm⁻¹にオキセタニル基の吸収、1718cm⁻¹にエステル基の吸収があり化合物(A)であることを同定した。

【0101】(実施例2)

<6, 7-エポキシ-2-オキサースピロ[3. 5]ノナンとアクリル酸との反応付加物(化合物B)の合成>

実施例1の7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチル[3. 5]スピロノナンの合成に用いたブタジエンとクロトンアルデヒドのDieles-Alder反応生成物の代わり

に、ブタジエンとアクロレインのDieles-Alder反応生成物を用い、以降全く同様の反応を行うことにより6, 7-エポキシ-2-オキサースピロ[3. 5]ノナンが得られた。この化合物とアクリル酸とを実施例1と全く同様の反応を行うことにより6, 7-エポキシ-2-オキサースピロ[3. 5]ノナンとアクリル酸との反応付加物が得られた。

【0102】得られた化合物の¹H-NMR(CDCl₃)の測定結果はδ(ppm); 1. 2-2. 2(m, 4H)、2. 1-2. 6(m, 2H)、3. 5-3. 9(m, 1H)、4. 2-4. 7(m, 4H, オキセタン環)、4. 62-5. 0(m, 1H)、5. 7-6. 4(m, 3H, アクリル基)であった。また、IRスペクトルにおいては、985cm⁻¹にオキセタニル基の吸収、1720cm⁻¹にエステル基の吸収があり、化合物(B)であることを同定した。

【0103】(実施例3)

<スピロ[5, 6-エポキシノルボルナン-2, 3'-オキセタン]とメタクリル酸との反応付加物(化合物C)の合成>実施例1の7, 8-エポキシ-2-オキサ-5-メチル[3. 5]スピロノナンの合成に用いたブタジエンとクロトンアルデヒドのDieles-Alder反応生成物の代わりにシクロペンタジエンとクロトンアルデヒドのDieles-Alder反応生成物を用い、以降全く同様の反応を行うことによりスピロ[5, 6-エポキシノルボルナン-2, 3'-オキセタン]が得られた。この化合物とメタクリル酸とを実施例1と全く同様の反応を行うことによりスピロ[5, 6-エポキシノルボルナン-2, 3'-オキセタン]とメタアクリル酸との反応付加物が得られた。

【0104】得られた化合物の¹H-NMR(CDCl₃)の測定結果はδ(ppm); 1. 05(d, 3H, 5位メチル基)、1. 3-2. 6(m, 5H)、1. 96(s, 3H, メタクリルのメチル基)、3. 5-3. 9(m, 1H)、4. 3-4. 7(m, 4H, オキセタン環)、4. 6-5. 1(m, 1H)、5. 60(s, 1H, メタクリル基)、6. 10(s, 1H, メタクリル基)であった。また、IRスペクトルにおいては、981cm⁻¹にオキセタニル基の吸収、1720cm⁻¹にエステル基の吸収があり化合物(C)であることを同定した。

【0105】(実施例4)

<化合物(A)とメタクリル酸メチルの共重合体の合成(樹脂A)>300mlの三口フラスコを用い化合物(A)14. 6g、メタクリル酸メチル12. 0g、V-59(300mg)を酢酸ブチル150mlに溶解した。反応容器内を窒素置換した後90℃にて30分反応

を行った。重合が開始されると生成した樹脂が沈殿となって析出した。得られた樹脂を濾別し、酢酸ブチルで洗浄後、乾燥した。無色結晶状である樹脂22.0gを得た。GPCを用いて分子量を測定したところスチレン換算で $M_n=3000$ 、 $M_w=5500$ であった。

【0106】得られた樹脂の ^1H-NMR (CDCl₃) は、 δ (ppm) 3.5-3.8 (b, メタクリル酸のメチルエステルプロトン)、4.2-4.7 (m, オキセタンプロトン)、また5.6ppmや6.1ppmの化合物A由来のメタクリル酸のプロトンは観測されなかった。さらにIRスペクトルにおいては、 981 cm^{-1} にオキセタニル基、 1728 cm^{-1} にエステル基に特異的な吸収が観測されたので、目的の樹脂(A)であると同定した。

【0107】(実施例5)

<化合物(A)とメタクリル酸の共重合体の合成 (樹脂B)> 100mlの三口フラスコを用い化合物(A) 3.25g、メタクリル酸2.57g、V-59 (303mg)を酢酸ブチル30mlに溶解した。反応容器内を窒素置換した後90℃にて30分反応を行った。重合が開始されると生成した樹脂が沈殿となって析出した。得られた樹脂を濾別し、酢酸ブチルで洗浄後乾燥した。無色結晶である樹脂が5.0g得られた。GPCを用いて分子量を測定したところスチレン換算で $M_n=5000$ 、 $M_w=6500$ であった。得られた樹脂のIRスペクトルにおいては、 966 cm^{-1} にオキセタン基、 1717 cm^{-1} にエステル基の特異的な吸収が観測されたので、目的の樹脂(B)であると同定した。

【0108】(実施例6) 実施例1で得られた化合物(A) (2.15g)、UVI-6990 (280mg)及びダロキュア1173 (120mg)を量り取りヘラを用いて十分に混合し光硬化性組成物を得た。イソプロピルアルコールで洗浄した1mm厚のアルミ基板に10 μm の厚さになるように光硬化性樹脂を塗布した。その後、メタルハライドランプ(ウシオ電気社製: UV C-302/1MN: 302/5XX-DX01、搭載ランプUVL-30000M2-N1)を用いて、10

00mJ/cm²の活性エネルギー線を照射した。得られた硬化塗膜の表面はタックが無く、JIS5400に準じた鉛筆硬度の値は2Hであり、塗膜をアセトンに染み込ませた綿棒を100回擦っても下地が見えず、完全に硬化していた。

【0109】(実施例7) 実施例6の光硬化性組成物の組成を、実施例2で得られた化合物(B) (1.04g)、M-309 (1.02g)、エピコート828 (2.20g)、UVI-6990 (560mg)及びダロキュア1173 (240mg)にすること以外は全く同様の操作を行った。得られた硬化塗膜の表面はタックが無く、JIS5400に準じた鉛筆硬度の値は2Hであり、塗膜をアセトンに染み込ませた綿棒を100回擦っても下地が見えず、完全に硬化していた。

【0110】(実施例8) 実施例6の光硬化性組成物の組成を、実施例3で得られた樹脂(B) (0.51g)、エピコート828 (1.68g)及びUVI-6990 (280mg)にすること以外は全く同様の操作を行った。得られた硬化塗膜の表面はタックが無く、JIS5400に準じた鉛筆硬度の値は2Hであり、塗膜をアセトンに染み込ませた綿棒を100回擦っても下地が見えず、完全に硬化していた。

【0111】(実施例9) 化合物(A) (83.8g)、SI-60L (11.3g)、V-59 (4.9g)を量り取りヘラを用いて十分に混合し熱硬化性組成物を得た。この組成物2.0gを6mlガラスサンプル瓶に入れ、窒素置換した後栓をした。100℃のオイルバス浴に浸け50秒経過した時点で流動性が無くなり、この時間を硬化時間とした。また硬化後にアセトン3.0mlをガラス瓶内に入れたが、硬化物は溶解せず完全に硬化していることを確認した。結果を表1に示す。

【0112】(実施例10~14) 実施例9で調製した熱硬化性組成物の配合を表1のとおりにした以外は全く同様の操作を行い、硬化時間とアセトン溶解性を確認した。結果を表1に示す。

【0113】

【表1】

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
化合物(A)	83.8	23.4	46.7	22.9	17.8	
7,8-エポキシ-2-オキサー-5-メチルスビロ[3.5]ノナン				22.5		
M-309			42.4		19.6	
エピコート828		61.9		40.8	48.7	42.6
XDO						33.8
樹脂(B)						11.2
SI-60L	11.3	11.7	5.5	11.8	9.2	12.3
V-59	4.9	2.9	5.5	2.1	4.6	
硬化時間(秒)	37	50	27	29	37	30
アセトン溶解性	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶

表1に示す通り、本発明の同一分子内に(メタ)アクリル基とオキセタニル基を有する脂環式化合物(a)及び該脂環式化合物(a)と他の単量体からなる樹脂は、短時間の加熱で硬化することがわかる。実施例4の硬化物

がアセトンに不溶であることから、脂環式化合物(a)はカチオン重合性、ラジカル重合性を併有し、架橋に有効的に作用していることが明らかである。

【0114】

【発明の効果】本発明の（メタ）アクリル基とオキセタニル基を同一分子内に有する新規な脂環式化合物、及びその重合体は、少ない活性エネルギー線照射量、あるいは低温短時間の加熱で十分硬化する。そのため熱に弱い

材料への適応や、生産性を向上が可能であり、塗料、接着剤、エレクトロニクス分野に極めて有用なものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C048 TT08 XX01 XX02 XX04
4H039 CA60 CA66 CF30 CH70
4J005 AA05 AA07 AA09 BA00 BB01
BB02
4J100 AB02Q AB03Q AG04Q AJ02Q
AJ09Q AK32Q AL03Q AL08P
AL08Q AL09Q AL10Q AL62Q
AL63Q AM02Q AM17Q AQ08Q
BA03P BA03Q BA08Q BC04P
BC08P BC43Q BC53P CA01
CA04 FA03 JA01 JA03 JA32
JA37